

# 学位論文全文の要約

氏名 松本 圭介

論文題目

## Superconducting and Antiferro-Quadrupole Transitions

in the Pr-based Caged compound  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$

(Pr 内包カゴ状化合物  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  における超伝導と四極子秩序)

### 背景

希土類化合物中の  $4f$  電子は、フントの規則とスピン・軌道相互作用により、局所的な磁気モーメントをもつ。さらに、 $4f$  電子は軌道自由度を有するため、結晶中では磁気モーメントよりも高次の多極子が活性となり、秩序化する場合がある。これまで最も研究されてきた  $4f^1$  配位の  $\text{Ce}^{3+}$  イオンの  $J$  多重項は、6重に縮退した  $J=5/2$  の状態である。この  $J$  多重項は、立方晶の結晶場下では  $\Gamma_7$  二重項と  $\Gamma_8$  四重項に分裂する。 $\Gamma_7$  二重項は磁気モーメントの自由度のみを有するが、 $\Gamma_8$  四重項は磁気モーメントの他に、電気四極子、磁気八極子をもつ。 $\Gamma_8$  四重項を結晶場基底状態とする立方晶  $\text{CeB}_6$  は、四極子が交替的に整列する反強四極子(AFQ)秩序を  $T_Q=3.2$  K で示す。AFQ 秩序により、 $\Gamma_8$  四重項は磁気モーメントをもつ二つのクラマース二重項に分裂する。そして、この二重縮退は 2.3 K での反強磁性秩序により解かれる。以上のように、Ce 化合物ではクラマース二重項の磁気モーメントが関与した基底状態が形成される。

一方、 $4f^2$  配位である  $\text{Pr}^{3+}$  イオンの  $J=4$  の  $J$  多重項は 9重に縮退している。立方晶 ( $O_h$  と  $T_d$ ) の結晶場下では、四つの状態 ( $\Gamma_1$  一重項,  $\Gamma_3$  二重項,  $\Gamma_4$  三重項,  $\Gamma_5$  三重項) に分裂する。このうち  $\Gamma_3$  二重項は、磁気モーメントをもたず、電気四極子と磁気八極子のみをもつ。そのため、結晶場基底状態が  $\Gamma_3$  二重項である場合、これら多極子が絡んだ物性の発現が期待される。

非磁性  $\Gamma_3$  二重項を結晶場基底状態にとる立方晶  $\text{PrPb}_3$  は、AFQ 秩序を 0.4 K で示す。一方、立方晶  $\text{PrMg}_3$  では、結晶場基底状態が  $\Gamma_3$  二重項であるにも拘わらず、0.02 K まで相転移を示さない。この理由として、ホイスラー構造に特有の Pr と Mg の入れ替りにより Pr の局所対称性が低下し、基底二重項の縮退が解けていることが考えられている。したがって、 $\Gamma_3$  二重項に起因した物性を調べるには、結晶中の原子が規則的に配列した秩

序構造をとる結晶を用いることが重要となる。

Ce (Yb)の  $4f^1$  電子 (正孔) は遍歴的な性質をもつため、伝導電子と強く混成することがある。そのため、強い混成効果に起因した重い電子状態や量子臨界現象、それらに付随して発現する異方的超伝導など強相関電子系における量子現象が数多く観測されている。一方、Pr の  $4f^2$  電子は局在性が強いため、Pr 化合物での強相関電子物性の発現は、重い電子系超伝導を示す  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  などの充填スクッテルダイトに限られていた。これは、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  では、Pr が 12 個の Sb からなるカゴに内包されることで、 $4f$  電子と伝導電子の混成が全体として増強されるためである。なお、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  の結晶場基底状態は  $\Gamma_1$  一重項と  $\Gamma_4$  三重項の擬四重項であり、磁気モーメントと多極子の自由度をもつ。その他に希土類イオンがカゴに内包される化合物として、立方晶  $\text{CeCr}_2\text{Al}_{20}$  型構造をとる  $\text{RT}_2\text{Zn}_{20}$  (R : 希土類, T : 遷移金属, X : Al, Zn, Cd) が知られていた。特に  $\text{YbCo}_2\text{Zn}_{20}$  の電子比熱係数は  $8 \text{ J/K}^2 \text{ mol}$  という巨大な値を示し、重い電子状態が実現している。しかし、 $\text{R=Pr}$  の系の物性については報告がなかった。

そこで本研究では、 $4f^2$  配位のカゴ状化合物  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  に着目した。 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  ではホイスラー構造のようなサイト間の原子の入れ替りはない。Pr サイトの点群は立方晶  $T_d$  であるため、 $\Gamma_3$  二重項が基底状態になりうる。また、Pr は 16 個の Zn からなるカゴに内包されているため、 $4f$  電子と伝導電子の混成により、重い電子状態などの強相関電子物性が発現する可能性がある。そこで、私は  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の試料を作製し、結晶場効果と低温の物性について調べた。

## 結果と考察

### 1. $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ における超伝導と四極子秩序の共存

Pr 内包カゴ状化合物  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の単結晶を、融液固化法とブリッジマン法によって育成した。磁化率は 10 K 以下で一定値に近づく Van-Vleck 常磁性を示すことから、結晶場基底状態は非磁性である。磁気比熱を温度で割った  $C_m/T$  が示す 10 K 付近のピークは、結晶場基底状態を  $\Gamma_3$  二重項、第一励起状態を  $\Gamma_4$  三重項、両者の分裂幅を 30 K とする二準位モデルで再現できる。つまり、分裂幅 30 K に対して十分低温では、 $\Gamma_3$  二重項における電気四極子や磁気八極子が物性を支配するはずである。

基底二重項の縮退は、 $T_Q=0.11 \text{ K}$  での相転移によって解かれる。比熱から見積もった  $T_Q$  でのエントロピーは、二重項の秩序から期待される  $R \ln 2$  の 20% しかないので、基底二重項の四極子が関与した相転移である。超音波の測定では、 $\Gamma_3$  型の四極子と歪みの結合に対応する  $(C_{11}-C_{12})/2$  モードの弾性定数が  $T < 10 \text{ K}$  でソフト化を示し、 $T_Q$  以下でハード化する。見積もられた四極子間結合定数が負であることは、 $T_Q$  での異常が AFQ 秩序で

あることを示唆する。さらに、AFQ 秩序相における秩序変数を決定するために、磁場中での中性子回折実験を行った。磁場 5 T において、禁制反射位置である  $Q=(0.5\ 0.5\ -1.5)$  で磁場誘起の磁気反射を  $T_Q$  以下で観測した。この反射はゼロ磁場では観測されなかった。磁場によって誘起される反強磁性成分は磁場と垂直の方向を向くことから、AFQ 秩序の主要な秩序変数は四極子の  $O_2^2$  であると結論した。

$T_Q$  以下に温度を下げると、電気抵抗率は  $T_c=0.05$  K 以下でゼロ抵抗を示す。交流磁化率が、 $T < T_c$  で BCS 超伝導体  $\text{LaIr}_2\text{Zn}_{20}$  ( $T_c=0.58$  K) と同程度の反磁性信号を示すことから、バルクの超伝導である。四極子秩序と超伝導の共存の発見は世界初である。

$\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の超伝導の特異性について調べるために、磁場中での電気抵抗率の測定から臨界磁場を決定した。温度-磁場相図における臨界磁場の初期勾配から見積もった有効質量は、 $22m_0$  ( $m_0$ : 自由電子の質量) となり、 $\text{LaIr}_2\text{Zn}_{20}$  より 2 倍程度大きい。この結果より、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の超伝導状態では、混成効果により重くなった電子が関与していると考えられる。また、 $T_Q$  以下で超伝導を示すこと、 $T_Q$  でのエントロピーが  $\Gamma_3$  二重項の秩序から期待される  $R \ln 2$  の 20% しかないことから、四極子揺らぎによる超伝導対形成の可能性を提案した。これまで、Ce 系や U 系で磁気揺らぎによる非 BCS 超伝導が見出されているが、四極子が関与した超伝導が実現しているとすれば、まったく新しい超伝導機構の可能性がある。

## 2. $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$ の超伝導と四極子秩序に対する La 置換効果

上記の結果を受けて、 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の Pr サイトを La で希釈した  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ir}_2\text{Zn}_{20}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) を作製し、電気抵抗率、磁化、比熱を測定した。La 置換により Pr 間の平均距離は長くなるため、Pr の四極子間の相互作用は弱まり、 $T_Q$  が低下すると期待された。四極子揺らぎが超伝導対を媒介する場合、La 置換により増大した四極子の揺らぎを介して  $T_c$  が上昇すると予想した。 $T_Q$  の  $x$  依存性について調べるために、断熱消磁冷凍機に取り付ける比熱計を設計・作製し、0.06 K までの比熱を測定した。

La 置換系でも、磁化率における 10 K 以下の Van-Vleck 常磁性的振舞いと  $C_m/T$  の温度依存性に現れるショットキー異常によるピークから、結晶場基底状態が  $\Gamma_3$  二重項を維持していることを確認した。 $T_Q$  は、 $x$  の増加とともに低下し、 $x=0.09$  では 0.07 K 以下に下がる。この AFQ 秩序の抑制は、La 置換によって生じた歪みで基底二重項の縮退が解け、四極子自由度が消失することに起因していると考えられる。

電気抵抗率測定から、 $0 \leq x \leq 1$  の全てで超伝導転移を確認した。 $T_c$  は  $x \leq 0.47$  まで殆ど変化せず、 $x > 0.47$  で大きく上昇する。このような La 置換に対する  $T_c$  と  $T_Q$  の相反する振舞いは、両者の関係が弱いことを示唆している。この  $T_Q$  の抑制は、置換による結晶中

の原子の無秩序により，Pr サイトの対称性が低下し，二重項の縮退が解けることに起因する。したがって，もし，二重縮退を維持したまま AFQ 秩序が抑制されれば， $T_c$  は上昇すると考えられる。

$T_c$  の  $x$  依存性について着目すると，重い電子系超伝導体  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  と BCS 超伝導体  $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$  の合金系  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Os}_4\text{Sb}_{12}$  でも， $T_c$  は Pr 組成の大きい  $x < 0.2$  でほとんど変化しない。 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  でも La 置換に対して  $T_c$  が鈍感であるという類似性から，非 BCS 型の超伝導対形成機構の可能性はある。

## まとめ

$4f^2$  配位の Pr を内包するカゴ状化合物  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の純良単結晶を育成し，電気抵抗率，磁化，比熱を測定した。 $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の結晶場基底状態は，四極子の自由度をもつ  $\Gamma_3$  二重項である。電気抵抗率，比熱，弾性定数の測定から，0.11 K で AFQ 秩序，0.05 K で超伝導転移することを明らかにした。磁場中での中性子回折実験によって，AFQ 秩序の主要な秩序変数が四極子の  $O_2^2$  であることを確かめた。超伝導の臨界磁場から見積もった  $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の有効質量は， $\text{LaIr}_2\text{Zn}_{20}$  より 2 倍大きい。このことは，混成効果により重くなった電子の超伝導への関与を示唆する。また， $T_Q$  でのエントロピーが  $\Gamma_3$  二重項の秩序から期待される  $R \ln 2$  の 20% しかないことから，四極子揺らぎが媒介する新しいタイプの超伝導対形成機構の可能性があると指摘した。

四極子揺らぎの超伝導の可能性について調べるために， $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の Pr サイトを La で置換した系を作製し，電気抵抗率，磁化，比熱を測定した。結晶場基底状態は，La 置換系でも  $\Gamma_3$  二重項を維持している。0.4 K 以下の比熱測定から，AFQ 秩序は  $x < 0.09$  というわずかな La 置換量で消失する。この AFQ 秩序の抑制は，La 置換による基底二重項の分裂に起因していると考えられる。一方で， $T_c$  は  $x \leq 0.47$  で殆ど変化しない。この  $T_c$  と  $T_Q$  の La 置換に対する異なる振舞いは，両者の相関が弱いことを示唆する。一方， $T_c$  の非線形な  $x$  依存性より， $\text{PrIr}_2\text{Zn}_{20}$  の超伝導対形成機構は BCS 型の  $\text{LaIr}_2\text{Zn}_{20}$  とは異なっている可能性がある。